

(51)

Int. Cl.:

C 01 b, 17/54

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 12 i, 17/54



(10)

(11)

Offenlegungsschrift 1948 754

(21)

Aktenzeichen: P 19 48 754.8

(22)

Anmeldetag: 26. September 1969

(43)

Offenlegungstag: 6. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(64)

Bezeichnung: Schwefelverbrennung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt;
Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Dörr, Karl-Heinz, Dipl.-Ing., 6500 Mainz;
Bielz, Siegfried; Constantinescu, Dan, Dipl.-Ing.;
Vollmer, Hubert, Dipl.-Ing. Dr.; 6000 Frankfurt;
Beuchelt, Rudolf, Dr., 5000 Köln;
Guth, Hans, Dipl.-Ing. Dr., 5674 Bergisch Neukirchen;
Reher, Peter, Dipl.-Ing., 5072 Schildgen;
Wieschen, Hermann, 5000 Köln

(56)

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-AS 1 292 634

S. 15474

SU-PS 146 294

Zeitschrift: »Chemisches

SW-PS 183 299

Zentralblatt«, Bd. 106 II, 1935,

Zeitschrift: »Chemisches

S. 900

Zentralblatt«, Bd. 130, 1959,

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main)

Frankfurt/M., d. 8.9.1969
DrOz/LPfä

Hs-Nr. 6332 LG

S C H W E F E L V E R B R E N N U N G

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schwefeldioxid durch stufenweise Verbrennung von Elementarschwefel mit sauerstoffhaltigen Gasen.

Zur Herstellung von Schwefeldioxid sind zahlreiche Verfahren bekannt, deren überwiegender Teil auf die Abröstung schwefelhaltiger Erze, insbesondere von Pyriten, und die Verbrennung von Elementarschwefel abgestellt ist.

Als Röstöfen sind insbesondere Etagen-, Wirbelschicht- und Drehrohröfen, als Verbrennungsöfen für Elementarschwefel, ebenfalls Wirbelschichtöfen, vorzugsweise aber Zerstäubungsbrenner unterschiedlichster Bauart, gebräuchlich.

Mit den Röst- bzw. Verbrennungsverfahren wird eine möglichst vollständige Abröstung bzw. Verbrennung des Schwefels zu schwefeldioxidhaltigen Gasen angestrebt. Um dieses Ziel zu erreichen ist es bekannt

im Schwefelofen mit Druckluftbetrieb eine waagerechte Überhitzerplatte, die eine bestimmte Gasführung erzwingt und ein Entweichen von Schwefelstaub oder -dämpfen ver-

- 2 -

hindert, anzuordnen (Deutsche Patentschrift 1183703) pulverförmigen Schwefel so in einen Luft- oder Sauerstoffstrom einzuführen, daß der Schwefel im Moment des Zusammentreffens mit dem Luft- oder Sauerstoffstrom entzündet und sofort verbrannt wird (Deutsche Patentschrift 191 596) bestimmte Strömungswege und -richtungen der Reaktionspartner einzuhalten (Deutsche Patentschriften 262 326, 367 843, 376 544, 711 537, 944 488).

Zahlreiche Vorschläge haben konstruktive Einzelheiten von Schwefelöfen zum Inhalt (DAS 1 049 366, 1 050 320, 1 079 011, 1 087 577, 1 133 348, 1 153 730, 1 178 407). Weitere Verfahren stellen die Herstellung eines möglichst reinen, d.h. von Schwefeltrioxid freien Schwefeldioxidgases aus Elementarschwefel, in den Vordergrund. Dies soll durch Verbrennung des Schwefels zwecks Erniedrigung der hierbei auftretenden Temperatur bei Gegenwart eines Überschusses von Schwefeldampf gegebenenfalls unter Überdruck vorgenommen werden (Deutsche Patentschrift 437 910) bzw. erreicht werden, indem Sauerstoff oder Luft in erhitztem Zustand in Form feiner Bläschen durch heißen flüssigen Schwefel hindurchgeleitet wird (Deutsche Patentschrift 539 640). Bei dem Verfahren der Deutschen Patentschrift 968 066 soll ein bei der Schwefelverbrennung häufig auftretender Restgehalt des Elementarschwefels im Verbrennungsgas vermieden werden, indem eine spezielle Aufteilung der Verbrennungsluft in einen Primär- und zwei Sekundärströme vorgenommen wird.

Um den Wärmeinhalt, der bei der Schwefelverbrennung entstehenden Verbrennungsgase gewinnen und ein für die Katalyse zu Schwefeltrioxid geeignetes Gas herstellen zu können, ist es bekannt, den Schwefel mit einem Teilstrom vorgetrockneter Luft zu verbrennen, den so erhaltenen Gasstrom in einem Wärmeaustauscher zu kühlen und nach dem Wärmeaustausch mit einem zweiten Strom vorgetrockneter Luft zu verdünnen und der Kontaktanlage zuzuführen (amerikanische Patentschrift 3 147 074).

Die bekannten und älteren Verfahren haben den Nachteil, daß die Schwefelverbrennung nur mit einer geringen Durchsatzleistung durchgeführt werden kann. Die neueren Verfahren bzw. Vorrichtungen vermeiden zwar diesen Nachteil, sind dafür aber mit einem anderen Nachteil behaftet. Mit steigender Durchsatzleistung, die sich in der Regel - insbesondere wenn mit Sauerstoff angereicherter Luft oder Sauerstoff gearbeitet wird - in einer höheren Schwefeldioxidkonzentration im Verbrennungsgas auswirken, steigt auch die Verbrennungstemperatur. Mit steigender Verbrennungstemperatur wird aber auch die Bildung von Stickoxiden begünstigt, d.h. die heute gebräuchlichen Prozesse liefern ein schwefeldioxidhaltiges Gas, das erhebliche Mengen Stickoxide enthalten kann. Derartige Stickoxide sind einerseits die Quelle für Verunreinigungen im Endprodukt, sei es im flüssigen Schwefeldioxid oder sei es in der erzeugten Schwefelsäure und schaffen andererseits beachtliche Korrosionsprobleme.

- 4 -

Es wurde nun gefunden, daß sich diese Nachteile vermeiden lassen und daß die Vorteile einer hohen Durchsatzleistung und der Herstellung eines reinen schwefeldioxidhaltigen Verbrennungsgases gemeinsam erzielt werden, wenn das Verfahren zur Herstellung von Schwefeldioxid durch stufenweise Verbrennung von Elementarschwefel mit sauerstoffhaltigen Gasen gemäß der Erfindung in der Weise geleitet wird, daß der Elementarschwefel zunächst mit stöchiometrischem Sauerstoffunterschuß verbrannt und die gebildeten schwefeldioxid- und schwefelhaltigen Gase nach Durchgang durch einen Wärmeaustauscher mit sauerstoffhaltigen Gasen nachverbrannt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Aufteilung der insgesamt zur Schwefelverbrennung erforderlichen sauerstoffhaltigen Gase in der Weise, daß 70 bis 95 % in der Verbrennungsstufe und 30 bis 5 % in der Nachverbrennungsstufe zuge-setzt werden.

Um den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Vorteil der Bildung praktisch stickoxidfreier Gase über den gesamten Prozeß aufrechterhalten zu können, ist die Nachverbrennung bei Temperaturen unterhalb 1000°C zweckmäßig.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise hat neben dem bereits erwähnten Vorteil eine Reihe weiterer Vorzüge. Da bei der Nachverbrennung im allgemeinen nur - auf den Gesamt-

109819/1598

- 5 -

prozeß bezogen - geringe Schwefelmengen umgesetzt werden und damit die entstehende Reaktionswärme gering ist, tritt keine wesentliche Temperaturveränderung durch die Nachverbrennung ein; das bedeutet, daß die aus dem Wärmeaustauscher austretenden Gase eine höhere Temperatur als sonst beispielsweise zur Weitergabe an die Kontakтанlage haben dürfen und infolge dessen der Wärmeaustauscher mit einer geringen Wärmeaustauschfläche auskommt.

Je nach der z.B. für die Kontakтанlage gewünschten Schwefeldioxidkonzentration kann die Temperatur des aus dem Wärmeaustauscher austretenden Gases so eingestellt werden, daß nach der Zumischung von sauerstoffhaltigen Gasen zur Nachverbrennung die für die Kontakтанlage günstigste Temperatur der Gasmischung erhalten wird.

Bei Schwankungen in der Abnahme des erzeugten schwefeldioxidhaltigen Gases, die bei bekannten Verfahren durch Veränderung der Austauschflächen der Wärmeaustauscher berücksichtigt werden muß, läßt sich beim erfindungsgemäßen Verfahren die Aufteilung der sauerstoffhaltigen Gase in einfacher Weise verändern, so daß bei konstanten Wärmeaustauschflächen die Temperatur des aus dem Wärmeaustauscher austretenden Gases durch das Ausmaß der Nachverbrennung auf den erforderlichen Wert eingestellt werden kann.

Sofern Gase erwünscht sind deren Schwefeldioxidkonzentration wesentlich unterhalb der mit dem erfindungsgemäßen

109819/1598

- 6 -

Verfahren erreichbaren Konzentration liegt, beispielsweise Gase mit einer Schwefeldioxidkonzentration im Bereich von 8 bis 12 %, wie sie zur Schwefelsäuregewinnung nach dem Kontaktverfahren üblich sind, empfiehlt sich die weitere erforderliche Zufuhr sauerstoffhaltiger Gase außerhalb der Nachverbrennungszone in einer Gasmischvorrichtung.

Eine weitere Möglichkeit der Temperatureinstellung ist dadurch gegeben, daß die sauerstoffhaltigen Gase für die Nachverbrennungs- und/oder Verdünnungsstufe vorgewärmt werden,

Im allgemeinen wird es zweckmäßig sein, das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise auszuführen, daß die Verbrennungsgase beim Austritt aus dem Wärmeaustauscher eine bestimmte Menge an Elementarschwefel enthalten. Diese Schwefelmenge läßt sich vorteilhafterweise dadurch einstellen, daß ^{die} Schwefelverbrennung in einer Hauptverbrennungsstufe und eine Nebenverbrennungsstufe mit der Möglichkeit der Feinregulierung aufgeteilt wird.

Die technisch sinnvolle Schwefelmenge im aus der Verbrennungsstufe austretenden Verbrennungsgas richtet sich nach der Temperatur der Austauschflächen im Wärmeaustauscher bzw. umgekehrt, indem die Austauschflächen den Schwefeltaupunkt des jeweiligen Verbrennungsgases nicht unterscheiden dürfen.

Zur Verbrennung des Schwefels kommen die an sich bekannten

- 7 -

Öfen zur Anwendung. Bevorzugt sind Zerstäubungsbrenner, wie beispielsweise in der Deutschen Patentschrift 1 178 407 beschrieben.

Die den Schwefelöfen verlassenden Gase haben je nach dem Grad der Verbrennung Temperaturen von ca. 1 300 bis 1 600°C und einen Gehalt von 10-200g/Nm³ Schwefel. Der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsgase ist praktisch null.

Als Wärmeaustauscher finden bekannte Einrichtungen Anwendung, insbesondere Abhitzeessel zur Dampfgewinnung.

Die Nachverbrennung der den Wärmeaustauscher verlassenden Gase erfolgt in einer ausgemauerten oder berohrten Kammer, die als getrennte bauliche Einheit dem Wärmeaustauscher nachgeschaltet oder im Gasaustritt des Wärmeaustauschers, also als bauliche Einheit mit dem Wärmeaustauscher angeordnet ist.

Die Abbildung zeigt in schematischer Darstellung den Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens als Vorstufe zur Herstellung von Schwefelsäure.

Elementarschwefel wird in flüssiger Form über die Leitung 1 dem Verbrennungsöfen 2 zugeführt. Das sauerstoffhaltige Gas, z.B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff wird über die Leitung 3 zugeführt. Die heißen Elementarschwefel enthaltenden Verbrennungsgase gelangen über die Leitung 4 zwecks Kühlung in den Wärmeaustauscher 5. In der Vorrichtung 6 erfolgt die Nachverbrennung der noch Elementar-

109819/1598

- 8 -

schwefel enthaltenden Gase mit über Leitung 7 zugeführten sauerstoffhaltigen Gasen, in der Mischvorrichtung 8 die Zumischung weiterer über die Leitung 9 herbeigeführter sauerstoffhaltiger Gase bis zur gewünschten Schwefeldioxidkonzentration. Über die Leitung 10 gelangt das schwefeldioxidhaltige Gas schließlich zum Kontaktkessel 11.

An Hand der folgenden Beispiele wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Beispiel 1

Das Beispiel veranschaulicht die Herstellung eines 10 Vol.% Schwefeldioxid enthaltenden Gases zur Weiterverarbeitung auf Schwefelsäure.

Einem Zerstäubungsbrenner 2 wurden über die Leitung 1 stündlich 8.400 kg Elementarschwefel in flüssiger Form und 27.500 Nm^3 Luft aufgegeben. Die Verbrennung lieferte ein ca. 1600°C heißes und 20,6 Vol.% Schwefeldioxid enthaltendes Gas mit einem Gehalt von ca. 20 g/Nm^3 dampfförmigem Schwefel. Das sauerstoff-freie Gas gelangte über die Leitung 4 in den Abhitzekeßel 5, in dem es auf etwa 750°C abgekühlt wurde. In der Vorrichtung 6 zur Nachverbrennung des Elementarschwefels wurden über Leitung 7 $4.400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und in der Mischvorrichtung 8 über Leitung 9 $25.600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft zugeführt. Das über die Leitung 10 dem Kontaktkessel zuzuleitende Gas hatte eine Temperatur von ca. 450°C und eine Schwefeldioxidkonzentration von ca. 10 Vol.%. Die stündlich anfallende Menge betrug 57.500 Nm^3 Gas bzw. 16,8 t Schwefeldioxid.

- 9 -

Beispiel 2

Das Beispiel veranschaulicht die Herstellung eines z.B. für Sulfurierungsreaktionen in der organischen Chemie bestimmten 18 Vol.% Schwefeldioxid enthaltenden Gases.

Einem Zerstäubungsbrenner 2 wurden über die Leitung 1 stündlich 8.350 kg Elementarschwefel in flüssiger Form und 25.700 Nm³ Luft aufgegeben. Die Verbrennung lieferte ein ca. 1600°C heißes und 20,6 Vol.% Schwefeldioxid enthaltendes Gas mit einem Gehalt von ca. 20 g/Nm³ dampfförmigem Schwefel. Das sauerstoff-freie Gas gelangte über die Leitung 4 in den Abhitzekeßel 5, in dem es auf etwa 440° C abgekühlt wurde. In der Vorrichtung 6 zur Nachverbrennung des Elementarschwefels wurden 2.150 Nm³/h und in der Mischvorrichtung 8 über Leitung 9 4.150 Nm³/h Luft zugeführt. Das über die Leitung 10 dem weiteren Verbrauch zugeleitete Gas hatte eine Temperatur von 450° C und eine Schwefeldioxidkonzentration von ca. 18 Vol.%. Die stündlich anfallende Menge betrug 32.000 Nm³ Gas bzw. 16,7 t Schwefeldioxid.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von Schwefeldioxid durch stufenweise Verbrennung von Elementarschwefel mit sauerstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß der Elementarschwefel zunächst mit stöchiometrischem Sauerstoffunterschuß verbrannt und die gebildeten Schwefeldioxid und Elementarschwefel enthaltenden Gase nach Durchgang durch einen Wärmeaustauscher mit sauerstoffhaltigen Gasen nachverbrannt werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufteilung der insgesamt zur Schwefelverbrennung erforderlichen sauerstoffhaltigen Gase in der Weise erfolgt, daß 70 bis 95 % in der Verbrennungsstufe und 30 bis 5 % in der Nachverbrennungsstufe zugesetzt werden.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachverbrennung unterhalb 1000°C vorgenommen wird.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die angestrebte Endtemperatur der Verbrennungsgase durch die Aufteilung der insgesamt zur Schwefelverbrennung erforderlichen sauerstoffhaltigen Gase eingestellt wird.

